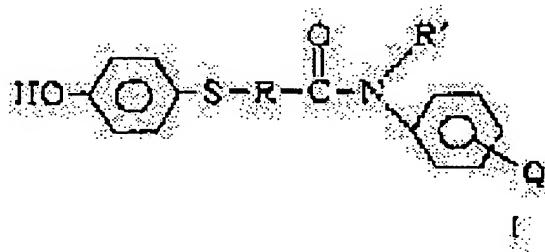


Abstract:

PURPOSE: To provide new 4-(N-acrylcarbamoylalkylthio)phenolic compound useful as a color-developing agent suitable for heat-sensitive recording material for high-density and high-speed recording use having high sensitivity and high performance.

CONSTITUTION: A compound of formula I (R is 1-17C alkylene; R₁ is H, lower alkyl or phenyl; Q is H, Cl, lower alkyl or lower alkyloxy), e.g. 4-[N-(3-methylphenyl)carbamoylmethylthio]phenol. The compound can be produced by reacting 4-mercaptophenol of formula II with an N-arylcaramoylalkyl halogenide of formula III (X is Br or Cl) in the presence of an OH-generating agent (e.g. NaOH) in a solvent (e.g. ether). The compound of formula I is used as an electron-accepting compound and reacted by contacting with a colorless or faintly colored electron-donative dye precursor under heating to obtain a heat-sensitive recording layer.



This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-217657

(43) 公開日 平成4年(1992)8月7日

(51) Int.Cl.⁵
C 07 C 323/60
B 41 M 5/30
C 07 D 209/86

識別記号 庁内整理番号
8217-4H
7329-4C
6956-2H

F I
B 41 M 5/18

技術表示箇所
108

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平3-27148
(22) 出願日 平成3年(1991)2月21日
(31) 優先権主張番号 特願平2-279269
(32) 優先日 平2(1990)10月19日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000222691
東洋合成工業株式会社
千葉県市川市上妙典1603番地
(72) 発明者 飯田 弘忠
千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成
工業株式会社感光材研究所内
(72) 発明者 稲田 勝代
千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成
工業株式会社感光材研究所内
(74) 代理人 弁理士 光石 英俊 (外1名)

(54) 【発明の名称】 4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ) フエノール系化合物及びこれを用いた感熱記録材料

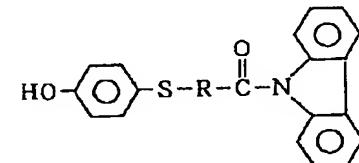
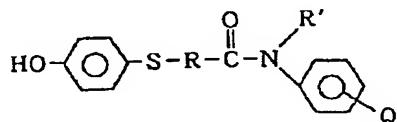
(57) 【要約】

【構成】 下記

【化1】 ~

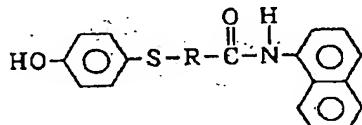
【化3】 で表される 4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ) フエノール系化合物。

【化1】



【効果】 上記化合物は特に顔色剤として有用であり、これを顔色剤として用いた感熱記録材料は、高感度・高性能であり、高密度・高速記録用に適する。

【化2】



【化3】

This Page Blank (uspto)

1

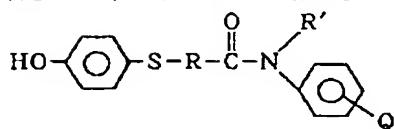
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次記「化1」で表される4-(N-アリ*

*一ルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物。

【化1】

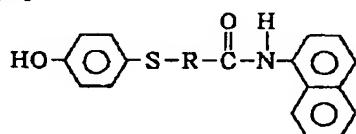


(ただし、式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表し、R'は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を表し、Qは水素原子、塩素原子、低級アルキル基または低級アルキルオキシ基を表す。)

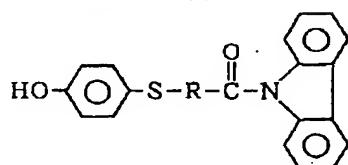
【請求項2】 次記「化2」で表される4-(N-アリ

*一ルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物。

【化2】



(ただし式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表す。)

20
※

(ただし、式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表す。)

【請求項4】 無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この電子供与性染料前駆体と熱時接触反応して当該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを有する感熱記録材料において、上記電子受容性化合物が、請求項1に記載する4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項5】 無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この電子供与性染料前駆体と熱時接触反応して当該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを有する感熱記録材料において、上記電子受容性化合物が、請求項2に記載する4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項6】 無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この電子供与性染料前駆体と熱時接触反応して当該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを有する感熱記録材料において、上記電子受容性化合物が、請求項3に記載する4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物であることを特徴とする感熱

記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物及びこれを電子受容性化合物として用いて高感度・高性能化を図った感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】感熱記録材料は、加熱によって発色するいわゆる感熱発色層を紙等の支持体表面に形成した記録材料であって、サーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンター等で加熱、印字が行われるものであり、コンピューター、ファクシミリ、計算機等に広汎に使用されている。

【0003】ここで、上記感熱発色層は、無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体（以下、発色剤という）と、この発色剤から電子を受容して当該発色剤を発色させる電子受容性化合物（以下、顔色剤という）と、必要に応じて補助剤とを含有するものであり、これらをポリビニルアルコールなどの結合剤の水溶液に微粒子状に分散さ

This Page Blank (uspto)

3

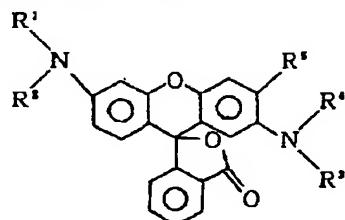
せ、得られた塗布液を紙などの支持体表面に塗布・乾燥することにより得られるものである。このような感熱発色層においては、発色剤、顔色剤及び補助剤の微粒子が結合剤によって相互に隔離されて支持体表面に保持されているが、加熱されると、発色剤、顔色剤及び補助剤のうち少なくとも一種の微粒子が融解して発色剤と顔色剤とが接触し、発色剤から顔色剤に電子が移動することにより発色剤が発色して記録像が得られる。

【0004】かかる感熱発色層を構成する発色剤としては、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、チアジン系化合物、スピ*

* ロビラン系化合物等を挙げることができ、具体的には例えば特開昭55-27253号公報等に記載されている。これらの中でトリアリールメタン系化合物（例えばクリスタルバイオレットラクトン）及びフルオラン系化合物からなる発色剤は、かぶりが少なく、高い発色濃度を与えるものが多く好ましいが、特に好ましいものとしては、下記「化4」で示されるフルオラン系化合物を挙げることができる。

【0005】

【化4】



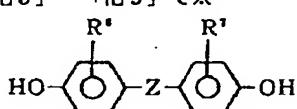
(式中R¹とR²はアルキル基を表し、R³は水素原子またはアルキル基を表し、R⁴はアリール基を表し、R⁵は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。)

【0006】また、顔色剤は発色剤と共に感熱発色記録層を構成する主要部分であって、感熱記録材料の実用性を左右しているが、従来から実際に多用されている顔色剤はフェノール誘導体であって、「化5」～「化9」で※

※表される化合物がその代表的なものである。

【0007】

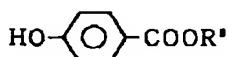
【化5】



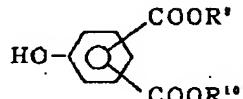
(式中ZはS, O, SO₂, S₂, アルキレンなどの2価の基を表し、R⁶, R⁷は水素またはアルキル基を表わす。)

【0008】

【化6】

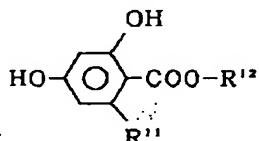


(式中R¹は、ベンジル基、またはアルキル基を表す。)



(式中R¹, R¹'はアルキル基を表す。)

【0009】

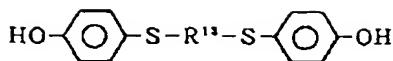
40 【0010】
★ 【化8】

(式中、R¹¹は水素原子、-CH₂-, -OHを表し、R¹²はアルキル基、アラルキル基を表す。)

【0011】

50 【化9】

This Page Blank (uspto)



(式中R¹³は、エーテル結合1～5個を有するアルキレン基を表す。)

[0012]

【発明が解決しようとする課題】近年、感熱記録プリンタの高速化および高密度化の要求が高まるにつれて、これに適応し得る感熱記録材料の開発が強く望まれている。また感熱記録プリンタが多方面に使用されるようになってきたために、これによって得られる記録画像の耐水性、耐熱性、耐油性の向上が望まれている。

[0013] しかしながら、現在多用されており、「化5」～「化9」で表される顔色剤を用いた感熱記録材料では、このような要望をすべて満足させることは困難である。例えば、「化5」で表される2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンは、鮮明で実用上安定な熱発色画像を与える、しかも品質が安定で低価格であり、入手しやすい等の理由から汎用されている顔色剤であるが、融点が156～158℃と高いために、これを用いた感熱記録材料は熱感度が低く、高速記録用としては性能が不十分である。また、「化6」で表される4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルは融点が111℃で高速記録用顔色剤として十分な熱感度を有しており、多用されているが、これを用いた感熱記録材料は熱発色画像の経時安定性が不足している。

*

* **[0014]** このように既知の顔色剤の性能は高感度・高性能の感熱記録材料用としては必ずしも十分ではなく、解決すべき多くの問題点を残しているので、新規な顔色剤を開発して、これらの諸問題を解決することが強く望まれている。

[0015] 本発明はこのような事情に鑑み、顔色剤として用いることができる新規化合物及びこれを顔色剤として用いた高感度・高性能の感熱記録材料を提供することを目的とする。

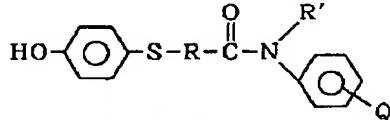
[0016]

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記目的を達成するために高感度・高性能の感熱記録材料に適した顔色剤を求めて種々検討を重ねた結果、新規な顔色剤となる4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物を見い出し、本発明を完成した。

[0017] かかる本発明の4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物は、次記「化10」、「化11」又は「化12」で表わされることを特徴とする。

[0018]

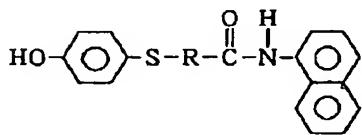
[化10]



(ただし、式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表し、R'は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を表し、Qは水素原子、塩素原子、低級アルキル基または低級アルキルオキシ基を表す。)

[0019]

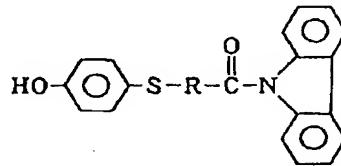
[化11]



(ただし式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表す。)

[0020]

[化12]



(ただし、式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表す。)

[0021] また、本発明に係る感熱記録材料は、無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この電子供与性染料前駆体と熱時接触反応して当該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを有する感熱記録材料において、上記電子受容性化合物が、上記「化10」～「化12」で表される4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物であることを特徴とする。

This Page Blank (uspto)

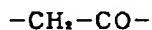
7

【0022】上記「化10」～「化12」で表される4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物は、特に顔色剤として有用であり、これを顔色剤として用いた感熱記録材料は高感度・高性能なものとなる。かかる化合物においては、R, R'及びQの種類を選択することにより、顔色剤としての熱感度を適当に変化させることができ、さらに熱発色画像の経時安定性、耐油性、耐水性等の諸性能を向上させることが可能である。

【0023】ここで、「化10」～「化12」の「-R 10
-CO-」で表される原子団の代表的例を次の「化1
3」～「化22」に示す。

【0024】

【化13】



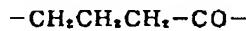
【0025】

【化14】



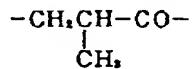
【0026】

【化15】



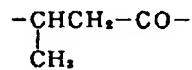
【0027】

【化16】



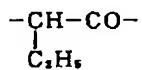
【0028】

【化17】



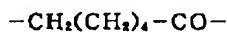
【0029】

【化18】



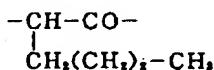
【0030】

【化19】



【0031】

【化20】



【0032】

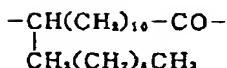
【化21】



【0033】

【化22】

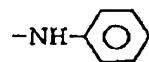
8



【0034】また、「化10」の「-NH-Ph-Q」で表される原子団の代表的例を次に示す。

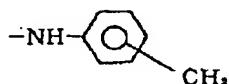
【0035】

【化23】



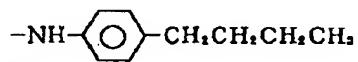
【0036】

【化24】



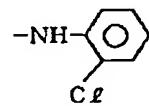
【0037】

【化25】



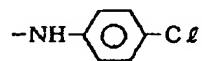
20 【0038】

【化26】



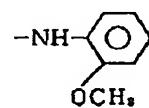
【0039】

【化27】



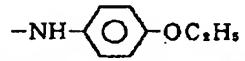
30 【0040】

【化28】



【0041】

【化29】



40 【0042】すなわち、「化10」で表される4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物には、例えば前記「化13」～「化22」で表される原子団と、例えば「化23」～「化29」で表される原子団の組み合せにより構造の異なる多数の化合物が存在する。その代表的化合物の構造式及び融点を「表1」～「表3」に示す。

【0043】

【表1】

This Page Blank (uspto)

9

10

番号 (No.)	構造式	融点 (°C)
1	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)N(c2ccccc2)c3ccccc3</chem>	148~149
2	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)N(c2ccccc2)c3cc(C)cc3</chem>	134~135
3	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)N(c2ccccc2)c3cc(C)cc3</chem>	95~96
4	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)N(c2ccccc2)c3cc(Cl)cc3</chem>	127~128
5	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)N(c2ccccc2)c3cc(O)cc3</chem>	123~125
6	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)N(c2ccccc2)c3cc(Cl)cc3CC(=O)N</chem>	109~111
7	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)N(c2ccccc2)c3cc(Cl)cc3CC(=O)Nc4ccccc4</chem>	104~105

【0044】

【表2】

This Page Blank (uspto)

11

12

番号 (No.)	構造式	融点 (°C)
8	<chem>Oc1ccccc1S(C)CC(=O)Nc2ccccc2</chem>	135~136
9	<chem>Oc1ccccc1S(C)C(C)CONc2ccccc2</chem>	112~113
10	<chem>Oc1ccccc1S(C)C(C)CONCc2ccccc2</chem>	108~110
11	<chem>Oc1ccccc1SC(C)C(=O)Nc2ccccc2</chem>	125~126
12	<chem>Oc1ccccc1SC(C)C(C)CONCc2ccccc2</chem>	89~101

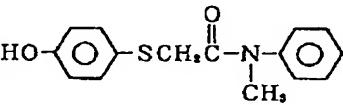
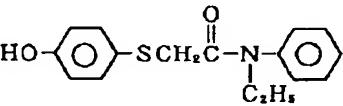
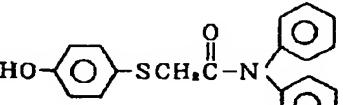
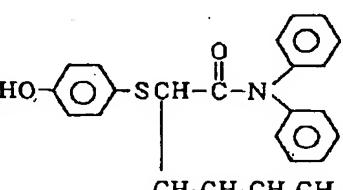
【0045】

【表3】

This Page Blank (uspto)

13

14

番号 (No.)	構造式	融点 (°C)
13		109 ~ 110.5
14		108.5 ~ 109.5
15		200 ~ 202
16		182 ~ 184

【0046】また、「化11」で表される4-(N-1

【0047】

-ナフチルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化 30 【表4】

合物の代表的な構造および融点を「表4」に示す。

This Page Blank (uspto)

番号 (No.)	構造式	融点 (°C)
17	<chem>Oc1ccccc1SCH2CHCONHc2ccccc2</chem>	99~102
18	<chem>Oc1ccccc1SCH2CH2CONHc2ccccc2</chem>	109~112
19	<chem>Oc1ccccc1SCH2CH2CH2CONHc2ccccc2</chem>	143~144
20	<chem>Oc1ccccc1SCH2CONHc2ccccc2</chem>	201~203

【0048】さらに、「化12」で表される4-(N,N-ジフェニレンカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物の代表的構造及び融点を「表5」に示す。*

番号 (No.)	構造式	融点 (°C)
21	<chem>Oc1ccccc1SC(=O)c2ccccc2</chem>	171~173
22	<chem>Oc1ccccc1SC(=O)C(=O)N(C)c2ccccc2</chem>	133~136

【0050】「化10」～「化12」で表される新規化合物は種々の方法で合成できるが、特に次記A法、B法、C法がよい結果を与える。以下、4-(N-フェニルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物の合成を例として各法について説明する。

【0051】

(A法)：この方法は、例えば4-メルカブトフェノールとN-アリールカルバモイルアルキルハロゲニドを塩基の存在下に反応させる方法であって、「表6」に示す(a)式のような反応式で表すことができる。反応溶媒と

しては各種のアルコール、エーテル等が適当であり、OHの発生剤としては、NaOH、KOH等が適当である。

【0052】

(B法)：この方法は4-ヒドロキシフェニルチオアルキルカルボン酸誘導体とアリールアミンを縮合させる反応であって、表6に示す(b)式のような反応式で表わすことができる。この方法では脱離基Lの種類によって反応条件が異なり、Lがハロゲン原子である場合が反応し易い。

This Page Blank (uspto)

【0053】

(C法) : この方法は4-メルカブトフェノールを α , β -不飽和カルボン酸のN-アリールアミドに付加させる反応であって、触媒として塩基が有効である。この方法は「表6」に示す(c)式のような反応式で表わすことができる。この方法で用いる α , β -不飽和カルボン酸*

*としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などが入手しやすい。すなわち、C法はこれらの不飽和酸を用いる合成方法として有効である。

【0054】

【表6】

(a式)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH} + \text{XR}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q} \rightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{R}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q} + \text{H}_2\text{O} + \text{X}^-$
	(ただし、XはClまたはBrを表す。)
(b式)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{R}-\text{COL} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q} \rightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{R}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q} + \text{LH}$
	(ただし、Lは脱離基であって、例えばハロゲン原子、 OCH_3 , OH などを表す。)
(c式)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH} + \text{CH}=\text{C}(=\text{O})-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q} \xrightarrow{(\text{:B})} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{CH}(\text{R}^{14})-\text{CH}(\text{R}^{15})-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q}$
	(ただし、:Bは塩基触媒、 R^{14} と R^{15} は水素原子または低級アルキル基を示す。)

【0055】本発明に係る感熱記録材料は以上説明した4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物を顔色剤として用いたものである。

【0056】一方、本発明に係る感熱記録材料に使用する発色剤は特に制限されるものではないが、トリアリールメタン系化合物、ジアリールメタン系化合物、フルオラン系化合物、チアジン系化合物、スピロビラン系化合物等を挙げることができる。この中でトリアリールメタン系化合物および前述した「化4」で示されるフルオラン系化合物が最も適当であり、その具体例を次に示す。

クリスタルバイオレットラクトン

マラカイトグリーンラクトン

3-N, N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-N, N-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-オルトクロロアニリノフルオラン

3-N, N-ジエチルアミノ-7-(N-メチルアミニノ)フルオラン

3-N, N-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン

40 3-N, N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2,4-ジメチルアミニノ)フルオラン

3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
なお、これらのロイコ染料も単独または二種以上混合して使用できる。

【0057】本発明の感熱記録材料は、上述した新規な顔色剤と、発色剤とを含有し、該新規顔色剤により高性能・高感度化を実現するものであるが、本発明の効果を損わない範囲で他の顔色剤や増感剤等の補助剤を併用してもよい。

50 【0058】併用できる他の顔色剤としては、フェノ-

This Page Blank (uspto)

19

ル誘導体、例えば前述した「化5」～「化9」で示される顔色剤が好ましく、次にその具体例を示す。

2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン
ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) スルフィド

4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル

4 - ヒドロキシ安息香酸エチル

4 - ヒドロキシタル酸ジメチル

4 - ヒドロキシタル酸ジベンジル

2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸ベンジル

1, 7 - ジ (4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 3, 5 - ジオキサヘプタン

ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸n - プチル

ペントメチレン - ビス (m - ヒドロキシフェニル) エーテル

2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - プチルフェノール)

【0059】また、本発明の感熱記録材料に用いることができる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスマイド、ポリエチレンワックス、テレタル酸ベンジル、p - ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ - p - トリルカーボネート、p - ベンジルビフェニル、フェニル - α - ナフチルカーボネート等を挙げることができる。

【0060】本発明の感熱記録材料は、以上説明した顔色剤、発色剤、及び必要に応じて増感剤などの補助剤に適当な結合剤を加えて形成された感熱記録層を有するものである。この感熱記録層を形成するには、例えば、まず、発色剤に上記「化10」～「化12」で示される新規顔色剤の一種以上を加え、さらに必要に応じて他の既存の顔色剤や増感剤などを加え、これら諸剤を適当な濃度の結合剤水溶液に混合する。次に、これをポールミルやサンドグラインダーなどの摩碎機あるいは適当な乳化装置により上記諸剤が数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒子化し、さらに目的に応じて各種の添加材料を加えて塗布液とする。

【0061】ここで、本発明に用いられる結合剤としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルローズ、メチルセルローズ、デンプン類、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体などを挙げることができ、これらを単独若しくは二種以上組合せて用いればよい。

【0062】また、添加材料としては、カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどの充填剤や各種の離型剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐水化剤、分散剤、消泡剤などが用いられる。

【0063】上述した塗布液に使用する発色剤、顔色剤、増感剤、その他の各種成分の種類及び量は、要求される性能や記録適性にしたがって決定され、特に限定さ

20

れるものではないが、通常、発色剤1重量部に対して顔色剤1～8重量部、充填剤1～20重量部を使用する。また、結合剤は全固形分中10～20重量%用いるのが適当である。そして、上述した塗布液を、紙や各種フィルム類等に塗布し、乾燥することにより、目的とする本発明の感熱記録材料が得られる。

【0064】

【実施例】以下、本発明を合成例および感熱記録材料例により説明する。合成例には新規顔色剤として有効な上記「化10」～「化12」で表される4 - (N - アリールカルバモイルアルキルチオ) フェノール系化合物の合成例を、感熱記録材料例にはこの新規顔色剤を含有する感熱記録材料の例を示す。なお、合成例、感熱記録材料例中に記載の部は重量部を表す。

【0065】

(合成例1) 4 - [N - (3 - メチルフェニル) カルバモイルメチルチオ] フェノール (「表1」のNo. 3の化合物) の合成

m - トルイジン5.3.6部、トリエチルアミン5.4.6部およびベンゼン200部の溶液を10～15℃に冷却し、攪拌しながら、同温度でクロロアセチルクロリド6.7.8部を1.5時間を要して滴下し、15～20℃で1時間攪拌する。次に、析出したトリエチルアミンの塩酸塩をろ別し、ろ液を水洗し、これに硫酸マグネシウムを加えて脱水乾燥後、溶媒のベンゼンを除去することにより油状物90部を得た。この油状物をベンゼンとヘキサンとの混合溶媒で再結晶して、融点が91～92℃の無色結晶76.3部を得た。この結晶がN - (3 - メチルフェニル) クロロアセチルアミドであることをプロトンNMRスペクトルで確認した。このようにして得たN - (3 - メチルフェニル) クロロアセチルアミド3.6.7部をメタノール300部に溶かした溶液を約20℃に保ち、攪拌しながら、4 - メルカブトフェノール2.6.5部と水酸化カリウム1.1.8部とをメタノール95部に溶かした溶液を同温度で滴下し、滴下終了後、次第に昇温して40℃とし、3時間この温度で攪拌した。次いで、析出した塩化カリウムの結晶をろ別し、ろ液に水30部を加え、減圧・加温下にメタノール50部を蒸留して除き、残った溶液を放冷し、析出した結晶をろ別した。このときの収量は23.6部であった。これをメタノールと水の混合溶媒で再結晶して融点95～96℃の白色結晶を得た。この結晶の化学構造が「表1」のNo. 3であることをプロトンNMRで確認した。なお、この合成方法は前述したA法の代表例である。

【0066】

(合成例2～6)

「表1」のNo. 1, No. 2, No. 4, No. 5及び「表2」のNo. 8の化合物を合成例1と同様な方法で合成した。これらの化合物は「表1」及び「表2」に記載したような融点を示した。

This Page Blank (uspto)

【0067】

(合成例7) 4-[1-(N-フェニルカルバモイル)-1-ベンチルチオ]フェノール(「表2」のNo. 12の化合物)の合成
 α -プロモカブロン酸カリウム54.8部をメタノール300部に溶かし、攪拌しながら、これに4-メルカブトフェノール25.2部と水酸化カリウム11.2部とをメタノール95部に溶かした溶液を約15°Cで滴下し、滴下終了後20°Cで3時間攪拌した。次に、35%塩酸25部と水250部とからつくった希塩酸を加え、減圧下で加温してメタノールを留去し、反応物を塩化メチレンで抽出した。この抽出液を硫酸マグネシウムで脱水乾燥し、塩化メチレンを留去して、40部の α -(4-ヒドロキシフェニルチオ)カブロン酸を得た。このようにして得た α -(4-ヒドロキシフェニルチオ)カブロン酸24部、アニリン10部、三塩化リン7部、トルエン90部の溶液を85~90°Cに5時間加熱攪拌し、放冷後水で3回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水乾燥し、次いでトルエンを減圧・加温下に除くことにより、30部の固体を得た。これをベンゼン及びヘキサンの混合溶媒で再結晶して融点99~101°Cの無色結晶を得た。この結晶の構造が「表2」のNo. 12であることをプロトンNMRスペクトルで確認した。なお、この合成方法は前記B法の代表例である。

【0068】

(合成例8)

「表2」のNo. 11の化合物を合成例7と同様な方法で合成した。この化合物は「表2」に記載したような融点を示した。

【0069】

(合成例9) 4-[2-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノール(「表2」のNo. 9の化合物)の合成
 α -メルカブトフェノール25.2部とカリウム-t-ブトキシド0.5部をジオキサン100部に溶かし、15°Cで攪拌しながら、これに、メタアクリロイルアニリド32.2部をジオキサン100部に溶かした溶液を同温度で滴下し、滴下終了後20°Cで3時間、40°Cで2時間攪拌した。次に、酢酸0.3部を加え、減圧・加温下でジオキサンを除き、得られた固体をベンゼンで再結晶して融点が112~113°Cの無色結晶47部を得た。この結晶の構造が「表2」のNo. 9であることをプロトンNMRスペクトルで確認した。なお、この合成方法は前記C法の代表例である。

【0070】

(合成例10~12)

「表1」のNo. 6, No. 7及び「表2」のNo. 10の化合物を合成例9と同様な方法で合成した。これらの化合物は「表1」及び「表2」に記載したような融点を示した。

【0071】

(合成例13) 4-(N-メチル-N-フェニルカルバモイルメチルチオ)フェノール(「表3」のNo. 13の化合物)の合成
クロロアセチル-N-メチルアニリド(融点67~68°C)を用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は「表3」に記載したような融点を示した。

【0072】

(合成例14) 4-(N-エチル-N-フェニルカルバモイルメチルチオ)フェノール(「表3」のNo. 14の化合物)の合成
クロロアセチル-N-エチルアニリドを用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は、「表3」に記載したような融点を示した。

【0073】

(合成例15) 4-(N,N-ジフェニルカルバモイルメチルチオ)フェノール(「表3」のNo. 15の化合物)の合成
N-クロロアセチル-N,N-ジフェニルアミン(融点119~120°C)を用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は、「表3」に記載したような融点を示した。

【0074】

(合成例16) 4-[1-(N,N-ジフェニルカルバモイル)-1-ベンチルチオ]フェノール(「表3」のNo. 16の化合物)の合成
N-2-プロモヘキサノイル-N,N-ジフェニルアミンを用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は、「表3」に記載したような融点を示した。

【0075】

(合成例17) 4-[2-(N-1-ナフチルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノール(「表4」のNo. 17の化合物)の合成
4-メルカブトフェノール18.93部とカリウム-t-ブトキシド0.8部をジオキサン75部に加え、15°Cで攪拌しながら、これに、メタアクリロイル-1-ナフチルアミド(融点108~111°C)31.54部をジオキサン75部に溶かした溶液を15°Cで滴下し、滴下終了後20°Cで3時間、40°Cで2時間攪拌した。次に、酢酸0.5部を加え、減圧・加温下でジオキサンを除き、得られた固体を、メタノールで2回再結晶して、融点が99~102°Cの無色結晶34部を得た。この結晶の構造が「表4」のNo. 17であることをプロトンNMRで確認した。

【0076】

(合成例18) 「表4」のNo. 18の化合物の合成
合成例17のメタアクリロイル-1-ナフチルアミドの代りにアクリロイル-1-ナフチルアミド(融点137~139°C)を使用し、合成例1と同様な方法で「表4」のNo. 18の化合物を合成した。

This Page Blank (uspto)

【0077】

(合成例19) 「表4」のNo. 19の化合物の合成
4-メルカブトフェノール26.5部と水酸化カリウム11.3部をメタノール80部に溶し、攪拌しながら、これに、4-クロロブチリル-1-ナフチルアミド(融点107~108℃)49.4部をメタノール150部とジオキサン100部に加温溶解して注入し、窒素を通じながら、55~60℃で8時間攪拌した。析出した塩化カリウムをろ別し、メタノールを減圧下に蒸留して除き、得られた固体をメタノールで2回再結晶して、白色針状結晶55部を得た。この結晶の化学構造が「表4」のNo. 19であることをプロトンNMRで確認した。*

A液

3 - (N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ) - 6 - メチル	20部
- 7 - アニリノフルオラン	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	60部

水

B液

4 - [2 - (N - フェニルカルバモイル) - 1 - プロピルチオ]	20部
フェノール(「表2」のNo. 9の化合物)	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	60部

水

C液

ステアリン酸亜鉛	5部
炭酸カルシウム	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部

水

120部

次いで、A液:B液:C液を1:3:3の割合で混合して感熱発色層形成塗布液を調製し、上質紙(坪量60g/m²)の表面に乾燥固形分が7.5g/m²となるように塗布乾燥し、感熱記録材料例1(感熱記録紙)を得た。

【0080】

(感熱記録材料例2)

感熱記録材料例1で用いた4-[2-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノールの代りに4-[3-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノール(「表2」のNo. 8の化合物)を用いた以外は、感熱記録材料例1と同様にして本発明の感熱記録材料例2を得た。

【0081】

(感熱記録材料例3)

感熱記録材料例1で用いた4-[2-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノールの代りに4-[N-(3-メチルフェニル)カルバモイルメチル

A液

3 - (N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ) - 6 - メチル	20部
- 7 - アニリノフルオラン	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	60部

水

B液

* 【0078】

(合成例20) 4-(N,N-ジフェニレンカルバモイルメチルチオ)フェノール(「表5」のNo. 21の化合物)の合成
N-クロロアセチルカルバゾール(融点104~105℃)を用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は「表5」に記載した融点を示した。

【0079】

(感熱記録材料例1)

10 下記処方の混合物をそれぞれ磁性ボールミル中で2日間粉碎分散したA液、B液およびC液を調製した。

*

3 - (N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ) - 6 - メチル	20部
- 7 - アニリノフルオラン	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	60部
水	
B液	
4 - [2 - (N - フェニルカルバモイル) - 1 - プロピルチオ]	20部
フェノール(「表2」のNo. 9の化合物)	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	60部
水	
C液	
ステアリン酸亜鉛	5部
炭酸カルシウム	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	120部

チオ)フェノール(「表1」のNo. 3の化合物)を用いた以外は、感熱記録材料例1と同様にして本発明の感熱記録材料例3を得た。

【0082】

(感熱記録材料例4)

感熱記録材料例2~3と同様にして、「表2」のNo. 10の化合物を顔色剤として用いて本発明の感熱記録材料例4を得た。

【0083】

(感熱記録材料例5)

感熱記録材料例2~3と同様にして、「表1」のNo. 7の化合物を顔色剤として用いて本発明の感熱記録材料例5を得た。

【0084】

(感熱記録材料例6)

下記処方の混合物をそれぞれ磁性ボールミル中で2日間粉碎分散したA液、B液およびC液を調製した。

5

得た。

【0085】

(感熱記録材料例7)

得た。

【0086】

(感熱記録材料例8)

得た。

【0087】

(感熱記録材料例9)

得た。

【0088】

(感熱記録材料例10)

得た。

【0089】

(感熱記録材料例11)

得た。

【0090】

(感熱記録材料例12)

得た。

【0091】

(感熱記録材料例13)

得た。

【0092】

(感熱記録材料例14)

得た。

【0093】

(感熱記録材料例15)

得た。

【0094】

(感熱記録材料例16)

得た。

【0095】

(感熱記録材料例17)

得た。

【0096】

(感熱記録材料例18)

得た。

【0097】

(感熱記録材料例19)

得た。

【0098】

(感熱記録材料例20)

得た。

【0099】

(感熱記録材料例21)

得た。

【0100】

(感熱記録材料例22)

得た。

【0101】

(感熱記録材料例23)

得た。

【0102】

(感熱記録材料例24)

得た。

【0103】

(感熱記録材料例25)

得た。

【0104】

(感熱記録材料例26)

得た。

【0105】

(感熱記録材料例27)

得た。

【0106】

(感熱記録材料例28)

得た。

【0107】

(感熱記録材料例29)

得た。

【0108】

(感熱記録材料例30)

得た。

【0109】

(感熱記録材料例31)

得た。

【0110】

(感熱記録材料例32)

得た。

【0111】

(感熱記録材料例33)

得た。

【0112】

(感熱記録材料例34)

得た。

【0113】

(感熱記録材料例35)

得た。

【0114】

(感熱記録材料例36)

得た。

【0115】

(感熱記録材料例37)

得た。

【0116】

(感熱記録材料例38)

得た。

【0117】

(感熱記録材料例39)

得た。

【0118】

(感熱記録材料例40)

得た。

【0119】

(感熱記録材料例41)

得た。

【0120】

(感熱記録材料例42)

得た。

【0121】

(感熱記録材料例43)

得た。

【0122】

(感熱記録材料例44)

得た。

【0123】

(感熱記録材料例45)

得た。

【0124】

(感熱記録材料例46)

得た。

【0125】

(感熱記録材料例47)

得た。

【0126】

(感熱記録材料例48)

得た。

【0127】

(感熱記録材料例49)

得た。

【0128】

(感熱記録材料例50)

得た。

【0129】

(感熱記録材料例51)

得た。

【0130】

(感熱記録材料例52)

得た。

【0131】

(感熱記録材料例53)

得た。

【0132】

(感熱記録材料例54)

得た。

【0133】

(感熱記録材料例55)

得た。

【0134】

(感熱記録材料例56)

得た。

【0135】

(感熱記録材料例57)

得た。

【0136】

(感熱記録材料例58)

得た。

【0137】

(感熱記録材料例59)

得た。

【0138】

(感熱記録材料例60)

得た。

【0139】

(感熱記録材料例61)

得た。

【0140】

(感熱記録材料例62)

得た。

【0141】

(感熱記録材料例63)

得た。

【0142】

(感熱記録材料例64)

得た。

【0143】

(感熱記録材料例65)

得た。

【0144】

(感熱記録材料例66)

得た。

【0145】

(感熱記録材料例67)

得た。

【0146】

(感熱記録材料例68)

得た。

【0147】

(感熱記録材料例69)

得た。

【0148】

(感熱記録材料例70)

得た。

【0149】

(感熱記録材料例71)

得た。

【0150】

(感熱記録材料例72)

得た。

【0

This Page Blank (uspto)

25		26
「表4」のNo. 17の化合物	20部	
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部	
水	60部	
C液		
炭酸カルシウム	20部	
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部	
水	120部	

次いで、A液：B液：C液を1：3：3の割合で混合して感熱発色層形成塗布液を調製し、上質紙（坪量60g/m²）の表面に乾燥固形分が7.5g/m²となるように塗布乾燥し、感熱記録材料例6（感熱記録紙）を得た。

【0085】

（感熱記録材料例7）

感熱記録材料例6で用いた「表4」のNo. 17の化合物の代りに「表4」のNo. 18の化合物を用いた以外は、感熱記録材料例6と同様にして本発明の感熱記録材料例7を得た。

【0086】

（感熱記録材料例8）

感熱記録材料例6で用いた「表4」のNo. 17の化合物の代りに「表4」のNo. 19の化合物を用いた以外は、感熱記録材料例6と同様にして本発明の感熱記録材料例8を得た。

【0087】

（感熱記録材料例9）

感熱記録材料例6で用いた「表4」のNo. 17の化合物の代りに「表5」のNo. 22の化合物を用いた以外は、感熱記録材料例6と同様にして本発明の感熱記録材料例9を得た。

【0088】

（比較例1）

感熱記録材料例1で用いた4-[2-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノール（「表2」のNo. 9の化合物）の代りに4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルを用いた以外は、感熱記録材料例1と同様に*

*して、比較用の感熱記録紙を得た。

【0089】

10 (比較例2)

感熱記録材料例6で用いた「表4」のNo. 17の化合物の代りに4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルを用いた以外は、感熱記録材料例6と同様にして、比較用の感熱記録紙を得た。

【0090】

(試験例1)

以上のようにして得た本発明の感熱記録材料1～5ならびに比較用の感熱記録紙の品質性能試験を行った。この結果は「表7」に示す。なお、表示した試験項目の測定方法は次の通りである。

(1) 地肌着色：感熱記録材料の着色濃度をマクベス濃度計で測定した。

(2) 発色試験：熱傾斜試験機（株式会社東洋精機製作所製）を用いて120℃および130℃で2秒間感熱記録材料（感熱記録紙）を1気圧で押圧したときの発色濃度をマクベス濃度計で測定した。

(3) 経時安定性試験：130℃の発色試験で発色させた感熱記録材料を1週間室温に放置した後、白粉析出現象の有無を肉眼で判定した。

30 (4) 耐水性試験：130℃で発色させた感熱記録材料を、水道水中に24時間浸漬させ、試験前後の着色濃度をマクベス濃度計で測定し、試験前濃度に対する試験後濃度の割合をパーセントで示した。

【0091】

【表7】

地 肌 着 色 濃 度	発 色 濃 度	白 粉 析 出		着色度 耐水性 (%)
		120℃	130℃	
感熱記録材料例1	0.08	1.58	1.58	無
" 2	0.09	1.44	1.59	無
" 3	0.09	1.44	1.49	無
" 4	0.08	1.50	1.53	無
" 5	0.08	1.35	1.36	無
比較例 1	0.10	1.42	1.44	有
				55

【0092】

(試験例2)

上述した感熱記録材料例6～8ならびに比較用の感熱記録紙の品質性能試験を試験例1と同様に行った。なお、

This Page Blank (uspto)

発色試験の温度を140°C及び150°Cとし、150°Cで発色させた感熱材料を経時安定性試験及び耐水性試験に供した。この結果は「表8」に示す。

*【0093】

【表8】

*

	地 肌 着 色 濃 度	発 色 濃 度		白 粉 析 出	着色度 耐水性 (%)
		140°C	150°C		
感熱記録材料例 6	0.12	1.17	1.24	無	104
〃 7	0.11	1.32	1.31	無	98
〃 8	0.11	1.29	1.39	無	101
〃 9	0.11	1.21	1.21	無	107
比 較 例 2	0.10	1.26	1.28	有	60

【0094】「表7」及び「表8」の結果から、本発明の感熱記録材料は高感度で、しかも画像部の保存による白粉の析出がなく、かつ画像部の耐水性が高いなど、諸性能が優れたものであることが判った。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る新規

な4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物は特に顔色剤として用いて有用であり、また、これを顔色剤として用いた本発明に係る感熱記録材料は、高感度・高性能であり、高密度・高速記録用に適したものである。

This Page Blank (uspto)

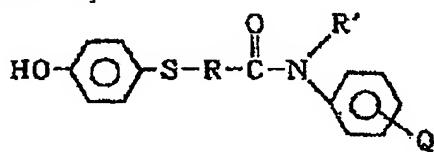
[Title of the Invention]

4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound and thermosensitive recording material produced by using the same

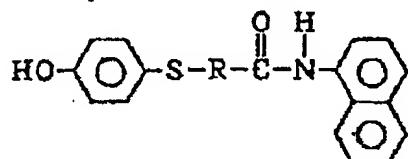
[Abstract]

[Constitution] A 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the following formulae 1 to 3:

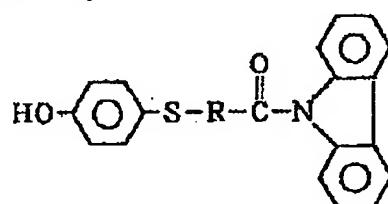
[Formula 1]



[Formula 2]



[Formula 3]

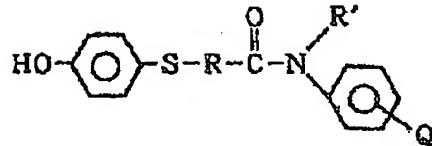


[Effect] The above-mentioned compound is useful as a color developer in particular, and a thermosensitive recording material using the same as a color developer is suitable for high-density and high-speed recording having high sensitivity and high performance.

[Scope of Claims for a Patent]

[Claim 1] A 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the following formula 1:

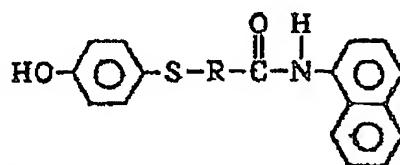
[Formula 1]



wherein R represents an alkylene group having 1 to 17 carbon atoms; R' represents a hydrogen atom, a lower alkyl group or a phenyl group; and Q represents a hydrogen atom, a chlorine atom, a lower alkyl group or a lower alkyloxy group.

[Claim 2] A 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the following formula 2:

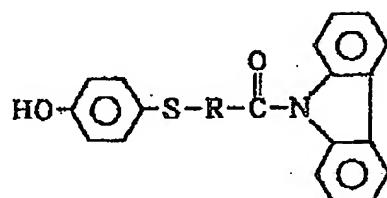
[Formula 2]



wherein R represents an alkylene group having 1 to 17 carbon atoms.

[Claim 3] A 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the following formula 3:

[Formula 3]



wherein R represents an alkylene group having 1 to 17 carbon atoms.

[Claim 4] A thermosensitive recording material comprising a colorless or light colored electron-donative dye precursor and an electron accepting compound which colors the dye precursor by reacting in contact with the electron-donative dye precursor at heating, wherein the electron accepting compound is a 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound according to claim 1.

[Claim 5] A thermosensitive recording material comprising a colorless or light colored electron-donative dye precursor and an electron accepting compound which colors the dye precursor by reacting in contact with the electron-donative dye precursor at heating, wherein the electron accepting compound is a 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound according to

claim 2.

[Claim 6] A thermosensitive recording material comprising a colorless or light colored electron-donative dye precursor and an electron accepting compound which colors the dye precursor by reacting in contact with the electron-donative dye precursor at heating, wherein the electron accepting compound is a 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound according to claim 3.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound and a thermosensitive recording material for designing high sensitivity and high performance by using the same as an electron accepting compound.

[0002]

[Prior Art]

A thermosensitive recording material is a recording material in which a so-called thermosensitive coloring recording layer which colors by heating is formed on the surface of a support such as a paper or the like. Heating and printing are carried out by a thermal printer and the like having a built-in thermal head, and it is widely used in a computer, a facsimile, a calculator and the like.

[0003]

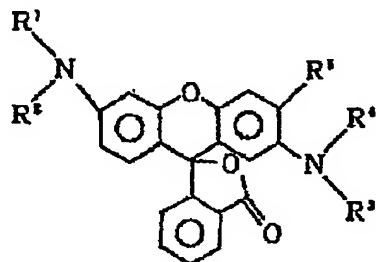
Wherein the thermosensitive coloring layer contains a colorless or light colored electron-donative dye precursor (hereinafter, referred to as a color coupler) and an electron accepting compound (hereinafter, referred to as a color developer) which colors said color coupler by accepting electron from the color coupler, and if necessary, an auxiliary agent. It is obtained by dispersing these into an aqueous solution of a binder such as a poly(vinyl alcohol) or the like in a fine particle, and coating and drying the obtained coating liquid on the surface of a support such as a paper or the like. In such thermosensitive coloring layer, the fine particles of the color coupler, color developer and auxiliary agent are mutually separated by a binder and retained on the surface of the support. When it is heated, however, at least one of the fine particles of the color coupler, color developer and auxiliary agent are melted to bring the color coupler in contact with the color developer, and the color coupler colors by migrating electron from the color coupler to the color

developer to obtain a recording image.
[0004]

The color coupler which constitutes the thermosensitive coloring layer includes a triarylmethane-based compound, a diphenylmethane-based compound, a fluoran-based compound, a thiazine-based compound, a spiropyran-based compound and the like. Specifically, for example, it is described in JP-A-55-27253 and the like. Among these, the color coupler comprising a triarylmethane-based compound (for example, Crystal Violet lactone) and the fluoran-based compound is preferable because fog is little and a high coloring concentration is provided, and in particular, the fluoran-based compound represented by the following formula 4 is preferable.

[0005]

[Formula 4]



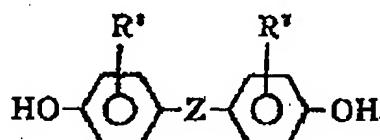
wherein R¹ and R² each represent an alkyl group, R³ represents a hydrogen atom or an alkyl group, R⁴ represents an aryl group, and R⁵ represents a hydrogen atom, an alkyl group or a halogen atom.

[0006]

Further, the color developer is a main portion which constitutes the thermosensitive coloring recording layer together with the color coupler, and controls the practicality of the thermosensitive recording material, but the color developer which has been conventionally and often used in practice is a phenol derivative, and the typical example includes compounds represented by the formulae 5 to 9:

[0007]

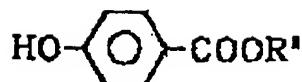
[Formula 5]



wherein Z represents a divalent group such as S, O, SO₂, S₂, alkylene or the like; and R⁶ and R⁷ each represent hydrogen or an alkyl group:

[0008]

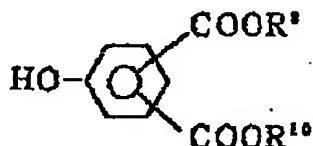
[Formula 6]



wherein R⁸ represents a benzyl group or an alkyl group:

[0009]

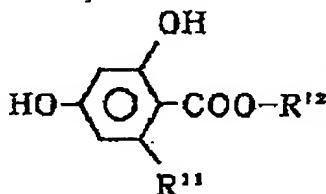
[Formula 7]



wherein R⁹ and R¹⁰ each represent an alkyl group:

[0010]

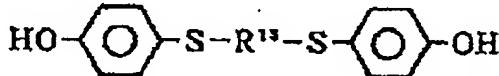
[Formula 8]



wherein R¹¹ represents a hydrogen atom, -CH₃ or -OH; and R¹² represents an alkyl group or an aralkyl group: and

[0011]

[Formula 9]



wherein R¹³ represents an alkylene group having 1 to 5 ether bondings.

[0012]

[Problems to be Solved by the Invention]

In accordance with a recent requirement to make a thermosensitive recording printer be high speed and high density, the development of a thermosensitive recording material has been strongly desired to be able to apply to this. Further, since the thermosensitive recording printer has been widely used, it is desired that the water resistance, heat resistance and oil resistance of a recording image obtained by the printer are improved.

[0013]

However, it is difficult to satisfy all of these requirements by the thermosensitive recording material which is often used and produced by using a color developer represented by the formulae 5 to 9. For example, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane represented by the formula 5 is a widely used color developer because it

provides a clear and practically stable thermally colored image, and further quality is stable, low price, and easily available and the like. However, since its melting point is high as 156 to 158°C, the thermosensitive recording material using the same is low thermal sensitivity, and inadequate for the performance as high speed recording. Further, benzyl 4-hydroxybenzoate represented by the formula 6 has a melting point of 111°C and thermal sensitivity enough for a color developer for high-speed recording and is widely used. However, the thermosensitive recording material using this has the insufficient stability in lapse of time of a thermally colored image.

[0014]

As mentioned above, the capability of known color developers is not always sufficient as a thermosensitive recording material having high sensitive and high performance, and many problems to be solved remain yet, therefore it has been strongly desired that a novel color developer is cultivated and dissolves these various problems.

[0015]

Under these circumstances, it is an object of the present invention to provide a novel compound which can be used as a color developer, and a high sensitive and high performance thermosensitive recording material using the same as a color developer.

[0016]

[Means for Solving the Problems]

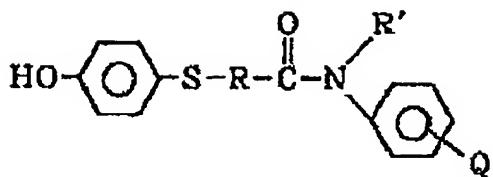
The present inventors have repeatedly studied various compounds for searching a color developer suitable for a high sensitive and high performance thermosensitive recording material in order to attain the above-described object, and as a result, have found a 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound which is a novel color developer, and completed the present invention.

[0017]

The 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound of the present invention is characterized by being represented by the following formula 10, 11 or 12:

[0018]

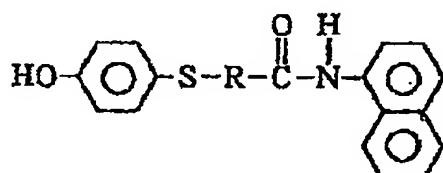
[Formula 10]



wherein R represents an alkylene group having 1 to 17 carbon atoms; R' represents a hydrogen atom, a lower alkyl group or a phenyl group; and Q represents a hydrogen atom, a chlorine atom, a lower alkyl group or a lower alkyl oxy group:

[0019]

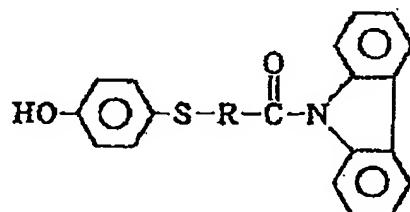
[Formula 11]



wherein R represents an alkylene group having 1 to 17 carbon atoms: or

[0020]

[Formula 12]



wherein R represents an alkylene group having 1 to 17 carbon atoms.

[0021]

Further, the thermosensitive recording material according to the present invention is characterized in a thermosensitive recording material comprising a colorless or light colored electron-donative dye precursor and an electron accepting compound which colors the dye precursor by reacting in contact with the electron-donative dye precursor at heating, wherein the electron accepting compound is a 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the above formulae 10, 11 and 12.

[0022]

The 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the formulae 10, 11 and 12 is useful as a color developer in particular, and the thermosensitive recording material using this as a color developer becomes a high sensitive and high performance

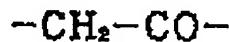
thermosensitive recording material. In such compound, the thermal sensitivity as a color developer can be appropriately changed by selecting the kind of R, R' and Q, and further various properties such as the stability in lapse of time of a thermally colored image, oil resistance, water resistance and the like of a recording image can be improved.

[0023]

Hereat, the typical examples of an atomic group represented by [-R-CO-] of the formulae 10 to 12 are indicated in the following formulae 13 to 22.

[0024]

[Formula 13]



[0025]

[Formula 14]



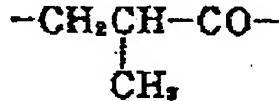
[0026]

[Formula 15]



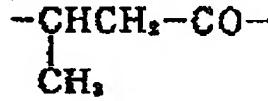
[0027]

[Formula 16]



[0028]

[Formula 17]



[0029]

[Formula 18]



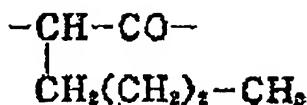
[0030]

[Formula 19]



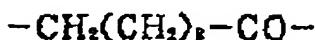
[0031]

[Formula 20]



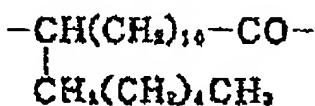
[0032]

[Formula 21]



[0033]

[Formula 22]

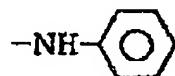


[0034]

Further, the typical examples of an atomic group represented by [-NH-Ph-Q] of the formula 10 are indicated as follow.

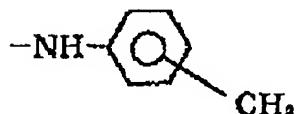
[0035]

[Formula 23]



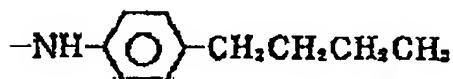
[0036]

[Formula 24]



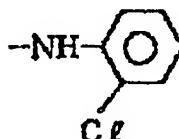
[0037]

[Formula 25]



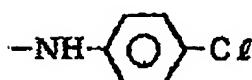
[0038]

[Formula 26]



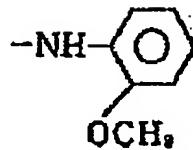
[0039]

[Formula 27]



[0040]

[Formula 28]



[0041]

[Formula 29]



[0042]

Namely, in the 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the formula 10, there exist many compounds having different structures according to a combination of, for example, an atomic group represented by the above-mentioned formulae 13 to 22 and for example, an atomic group represented by the above-mentioned formulae 23 to 29. The structural formulae and melting points of the typical compounds are shown in Table 1 to Table 3.

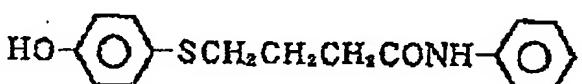
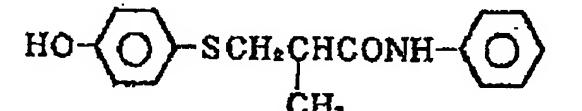
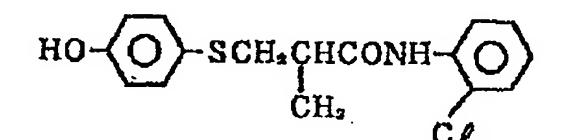
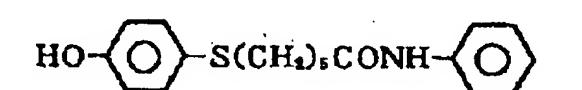
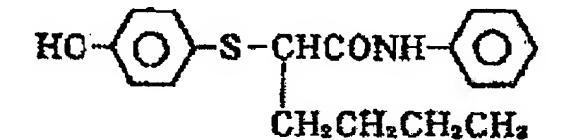
[0043]

[Table 1]

Number	Structural formula	Melting point (°C)
1		148 to 149
2		134 to 135
3		95 to 96
4		127 to 128
5		123 to 125
6		109 to 111
7		104 to 105

[0044]

[Table 2]

Number	Structural formula	Melting point (°C)
8		135 to 136
9		112 to 113
10		108 to 110
11		125 to 126
12		99 to 101

[0045]

[Table 3]

Number	Structural formula	Melting point (°C)
13		109 to 110.5
14		108.5 to 109.5
15		200 to 202
16		182 to 184

[0046]

The typical structures and melting points of the 4-(N-naphthylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the formula 11 are shown in Table 4.

[0047]

[Table 4]

Number	Structural formula	Melting point (°C)
17		99 to 102
18		109 to 112
19		143 to 144
20		201 to 203

[0048]

Further, the typical structures and melting points of the 4-(N,N-diphenylenecarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the formula 12 are shown in Table 5.

[0049]

[Table 5]

Number	Structural formula	Melting point (°C)
21		171 to 173
22		133 to 136

[0050]

The novel compound represented by the formulae 10 to 12 can be synthesized by various methods, and the method A, the method B and the method C described as follow provide good result in particular. The respective methods will be illustrated below using the synthesis of 4-(N-phenylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound as an example.

[0051]

(Method A): The method is a method of reacting, for example, 4-mercaptophenol and N-arylcarbamoylalkyl halogenide in the presence of a base, and can be represented by the reaction formula such as the formula (a) shown in Table 6. As the reaction solvent, various alcohols and ethers are appropriate, and as an OH generating agent, NaOH, KOH and the like are appropriate.

[0052]

(Method B): The method is a method of condensing a 4-hydroxyphenylthioalkylcarboxylic acid derivative and an arylamine, and can be represented by the reaction formula such as the formula (b) shown in Table 6. The reaction condition differs depending on the kind of an eliminating group L in the method, and the reaction is easy when L is a halogen atom.

[0053]

(Method C) : The method is a method of reacting 4-mercaptophenol and α,β -unsaturated carboxylic acid N-aryl amide, and a base is effective as a catalyst. The method can be represented by the reaction formula such as the formula (c) shown in Table 6. As the α,β -unsaturated carboxylic acid used in the method, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, and the like are easily available. Namely, the method C is effective as a synthetic method using these unsaturated acids.

[0054]

[Table 6]

	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH} + \text{XR}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q} + \text{OH}^-$ $\longrightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{R}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q} + \text{H}_2\text{O} + \text{X}^-$ <p>(wherein X represents Cl or Br.)</p>
Formula (b)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{R}-\text{COL} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q}$ $\longrightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{R}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q} + \text{LH}$ <p>(provided that L is an eliminating group, and for example, represents a halogen atom, OCH₃, OH or the like.)</p>
Formula (c)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH} + \text{CH}=\text{C}(\text{R}^{14})-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q}$ $\xrightarrow{(\text{:B})} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{CH}(\text{R}^{14})-\text{CH}(\text{R}^{15})-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q}$ <p>(provided that B represents a base catalyst, and R¹⁴ and R¹⁵ each represent a hydrogen atom or a lower alkyl group.)</p>

[0055]

Further, the thermosensitive recording material according to the present invention uses the 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound as a color developer.

[0056]

On the other hand, the color coupler used for the thermosensitive recording material according to the present invention is not specifically limited, and a triarylmethane-based compound, a diarylmethane-based compound, a fluoran-based compound, a thiazine-based compound, a spiropyran-based compound and the like can be mentioned. Among these, a triarylmethane-based compound and the fluoran-based compound represented by the above-mentioned formula 4 is most suitable, and the specific

examples are shown as follow:

Crystal Violet lactone;
Malachite Green lactone;
3-N,N-diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran;
3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran;
3-N,N-dibutylamino-6-chloro-7-orthochloroanilinofluoran;
3-N,N-diethylamino-7-(N-methylanilino)fluoran;
3-N,N-dimethylamino-6-methoxyfluoran;
3-N,N-diethylamino-6-methyl-7-(2,4-dimethylanilino)fluoran; and
3-piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran.

Further, these leuco dyes can be used alone, or 2 or more can be used in mixture.

[0057]

The thermosensitive recording material of the present invention contains the novel color developer and the color coupler described above, and realizes the high sensitivity and high performance by the novel color developer. Another color developer and an auxiliary agent such as a sensitizer may be used in combination so far as the effect of the present invention is not damaged.

[0058]

As another color developer which can be used in combination, a phenol derivative, for example, the color developer indicated by the formulae 5 to 9 are preferable, and the specific examples are shown as follow:

2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane;
Bis(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)sulfide;
Benzyl 4-hydroxybenzoate;
Ethyl 4-hydroxybenzoate;
Dimethyl 4-hydroxyphthalate;
Dibenzyl 4-hydroxyphthalate;
Benzyl 2,4-dihydroxybenzoate;
1,7-Di(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptane;
n-butyl bis(4-hydroxyphenyl)acetate;
Pentamethylene-bis(m-hydroxyphenyl) ether; and
2,2'-methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol).

[0059]

Further, the sensitizer which can be used in the thermosensitive recording material of the present invention includes fatty acid amides such as stearic acid amide and palmitic acid amide, ethylenebisamide, polyethylene wax, benzyl terephthalate, benzyl p-benzyloxybenzoate, di-p-tolyl carbonate, p-

benzylbiphenyl, phenyl- α -naphthyl carbonate and the like.
[0060]

The thermosensitive recording material of the present invention has a thermosensitive recording layer formed by adding an appropriate binder to the color developer, color coupler, and if necessary, an auxiliary agent such as a sensitizer or the like. In order to form the thermosensitive recording layer, for example, first, one or more novel color developers represented by the formulae 10 to 12 are added to the color coupler, and further, if necessary, another existing color developer, the sensitizer and the like are added, and these agents are mixed with an aqueous binder solution having an appropriate concentration. Then, the mixture is granulated by a grinder such as a ball mill or a sand grinder or a suitable emulsifier until the particle diameter of the various agents becomes several microns or less, and further various additive materials are added according to requirement to prepare a coating solution.
[0061]

As the binder used in the present invention, a poly(vinyl alcohol), a modified poly(vinyl alcohol), hydroxy methyl cellulose, starches, a styrene-maleic anhydride copolymer, a styrene-butadiene copolymer and the like can be mentioned. These can be used alone, or 2 or more can be used in combination.

[0062]

Further, as the additive material, additives such as kaolin, diatomaceous earth, talc, titanium oxide, aluminum hydroxide, barium sulfate and the like, various mold release agents, ultraviolet absorbents, lubricants, water resistant agents, dispersants, defoaming agents and the like are used.

[0063]

The kinds and amounts of the color developer, color coupler, sensitizer and other various components are decided in accordance with properties required and recording suitability, and are not specifically limited. Usually, 1 to 8 parts by weight of the color developer and 1 to 20 parts by weight of a filler per 1 part by weight of the color coupler are used. Further, it is suitable that the binder is used by 10 to 20% by weight among all solid content. Further, the coating solution is coated on a paper, various films and the like, and dried to obtain the objective thermosensitive recording material of the present invention.

[0064]

[Examples]

The present invention is illustrated below according to Synthetic examples and thermosensitive recording material examples. The synthetic examples of the 4-(N-arylcarbamoylalkylthio)phenol-based compound represented by the formulae 10 to 12 which is effective as a novel color developer are shown as Synthetic examples, and the examples of the thermosensitive recording material which contains the novel color developer are shown as thermosensitive recording material examples. Further, parts which are described in Synthetic examples and thermosensitive recording material examples represents parts by weight.

[0065]

(Synthetic example 1) Synthesis of 4-[N-(3-methylphenyl)carbamoylmethylthio]phenol (compound of No. 3 in Table 1)

A solution of 53.6 parts of m-toluidine, 54.6 parts of triethylamine and 200 parts of benzene is cooled at 10 to 15°C, 67.8 parts of chloroacetyl chloride is added dropwise at the same temperature requiring 1.5 hours while stirring, and the mixture is stirred at 15 to 20°C for 1.5 hours. Then, a hydrochloric acid salt of triethylamine precipitated is separated by filtration, the filtrate is rinsed with water, magnesium sulfate was added to the organic layer to be dried, and benzene being the solvent was removed to obtain 90 parts of an oily product. The oily product was recrystallized with a mix solvent of benzene and hexane to obtain 76.3 parts of a colorless crystal having a melting point of 91 to 92°C. It was confirmed by proton NMR spectrum that the crystal was N-(3-methylphenyl)chloroacetyl amide. A solution in which 36.7 parts of N-(3-methylphenyl)chloroacetyl amide was dissolved in 300 parts of methanol was kept at 20°C, a solution in which 26.5 parts of 4-mercaptophenol and 11.8 parts of potassium hydroxide were dissolved in 95 parts of methanol was added dropwise at the same temperature while stirring. After completion of the dropwise addition, the solution was gradually raised to 40°C, and stirred at the temperature for 3 hours. Then, the crystal of potassium chloride precipitated was separated by filtration, 30 parts of water was added to the filtrate, 50 parts of methanol was distilled off under reduced pressure and heating to be removed, the residual solution was left alone to be cooled, and the crystal precipitated was separated by filtration. The yield at this time was 23.6 parts. This was recrystallized with a mix solvent of methanol and water

to obtain a white crystal having a melting point of 95 to 96°C. It was confirmed by proton NMR spectrum that the chemical structure of the crystal was No. 3 in Table 1. Further, the synthetic method is a typical example of the above-mentioned method A.

[0066]

(Synthetic examples 2 to 6)

The compounds of No. 1, No. 2, No. 4 and No. 5 in Table 1 and No. 8 in Table 2 were synthesized in a similar method as in Synthetic example 1. These compounds showed the melting points as described in Table 1 and Table 2.

[0067]

(Synthetic example 7) Synthesis of 4-[1-(N-phenylcarbamoyl)-1-pentylthio]phenol (compound of No. 12 in Table 2)

54.8 Parts of potassium α -bromocaproate was dissolved in 300 parts of methanol, a solution in which 25.2 parts of 4-mercaptophenol and 11.2 parts of potassium hydroxide were dissolved in 95 parts of methanol was added dropwise at about 15°C while stirring, and after completion of the dropwise addition, the mixture was stirred at 20°C for 3 hours. Then, a diluted hydrochloric acid which was prepared from 25 parts of 35% hydrochloric acid and 250 parts of water was added, methanol was distilled off under reduced pressure and heating to be removed, and the reaction product was extracted with methylene dichloride. The extracted solution was dehydrated with magnesium sulfate to be dried, and methylene dichloride was distilled off to obtain 40 parts of α -(4-hydroxyphenylthio)caproic acid. A solution of 24 parts of α -(4-hydroxyphenylthio)caproic acid thus obtained, 10 parts of aniline, 7 parts of phosphorous trichloride and 90 parts of toluene was stirred by heating at 85 to 90°C for 5 hours, the solution was left alone to be cooled and washed 3 times with water. The organic layer was dehydrated with magnesium sulfate to be dried, and then toluene was removed under reduced pressure and heating to obtain 30 parts of a solid. This was recrystallized with a mix solvent of benzene and hexane to obtain a colorless crystal having a melting point of 99 to 101°C. It was confirmed by proton NMR spectrum that the structure of the crystal was No. 12 in Table 2. Further, the synthetic method is a typical example of the above-mentioned method B.

[0068]

(Synthetic example 8)

The compound of No. 11 in Table 2 was synthesized in a similar method as in Synthetic example 7. The compound showed the melting point as described in Table 2.

[0069]

(Synthetic example 9) Synthesis of 4-[2-(N-phenylcarbamoyl)-1-propylthio]phenol (compound of No. 9 in Table 2)

25.2 Parts of 4-mercaptophenol and 0.5 part of potassium tert-butoxide were dissolved in 100 parts of dioxane, a solution in which 32.2 parts of methacryloyl anilide dissolved in 100 parts of dioxane was added dropwise thereto while stirring at 15°C, and after completion of the dropwise addition, the mixture was stirred at 20°C for 3 hours and at 40°C for 2 hours. Then, 0.3 part of acetic acid was added, dioxane was removed under reduced pressure and heating, and the solid obtained was recrystallized with benzene to obtain 47 parts of a colorless crystal having a melting point of 112 to 113°C. It was confirmed by proton NMR spectrum that the structure of the crystal was No. 9 in Table 2. Further, the synthetic method is a typical example of the above-mentioned method C.

[0070]

(Synthetic examples 10 to 12)

The compounds of No. 6 and No. 7 in Table 1 and No. 10 in Table 2 were synthesized in a similar method as in Synthetic example 9. These compounds showed the melting points as described in Table 1 and Table 2.

[0071]

(Synthetic example 13) Synthesis of 4-(N-methyl-N-phenylcarbamoylmethylthio)phenol (compound of No. 13 in Table 3)

It was synthesized using chloroacetyl-N-methyl anilide (melting point: 67 to 68°C) in a similar method as in Synthetic example 1. The compound showed the melting point as described in Table 3.

[0072]

(Synthetic example 14) Synthesis of 4-(N-ethyl-N-phenylcarbamoylmethylthio)phenol (compound of No. 14 in Table 3)

It was synthesized using chloroacetyl-N-ethyl anilide in a similar method as in Synthetic example 1. The compound showed the melting point as described in Table 3.

[0073]

(Synthetic example 15) Synthesis of 4-(N,N-diphenylcarbamoylmethylthio)phenol (compound of No. 15 in Table 3)

It was synthesized using N-chloroacetyl-N,N-diphenylamine (melting point: 119 to 120°C) in a similar method as in Synthetic example 1. The compound showed the melting point as described in Table 3.

[0074]

(Synthetic example 16) Synthesis of 4-[1-(N,N-diphenylcarbamoyl)-1-pentylthio]phenol (compound of No. 16 in Table 3)

It was synthesized using N-2-bromohexanoyl-N,N-diphenylamine in a similar method as in Synthetic example 1. The compound showed the melting point as described in Table 3.

[0075]

(Synthetic example 17) Synthesis of 4-[2-(N-1-naphthylcarbamoyl)-1-propylthio]phenol (compound of No. 17 in Table 4)

18.93 Parts of 4-mercaptophenol and 0.8 part of potassium tert-butoxide were added in 75 parts of dioxane, a solution in which 31.54 parts of methacryloyl-1-naphthylamide (melting point: 108 to 111°C) was dissolved in 75 parts of dioxane was added dropwise at 15°C thereto while stirring at 15°C, and after completion of the dropwise addition, the mixture was stirred at 20°C for 3 hours and at 40°C for 2 hours. Then, 0.5 part of acetic acid was added, dioxane was removed under reduced pressure and heating, and the solid obtained was recrystallized twice with methanol to obtain 34 parts of a colorless crystal having a melting point of 99 to 102°C. It was confirmed by proton NMR spectrum that the structure of the crystal was No. 17 in Table 4.

[0076]

(Synthetic example 18) Synthesis of compound of No. 18 in Table 4

The compound of No. 18 in Table 4 was synthesized using acryloyl-1-naphthylamide (melting point: 137 to 139°C) in place of methacryloyl-1-naphthylamide in Synthetic example 17, in a similar method as in Synthetic example 1.

[0077]

(Synthetic example 19) Synthesis of compound of No. 19 in Table 4

26.5 Parts of 4-mercaptophenol and 11.3 parts of potassium hydroxide were dissolved in 80 parts of methanol, a solution in which 49.4 parts of 4-

chlorobutylyl-1-naphthylamide (melting point: 107 to 108°C) was dissolved by heating in 150 parts of methanol and 100 parts of dioxane was injected thereto while stirring, and the mixture was stirred at 55 to 60°C for 8 hours while flowing nitrogen. Potassium chloride precipitated was separated by filtration, methanol was distilled off under reduced pressure to be removed, the solid obtained was recrystallized twice with methanol to obtain 55 parts of a needle-shaped white crystal. It was confirmed by proton NMR spectrum that the chemical structure of the crystal was No. 19 in Table 4.

[0078]

(Synthetic example 20) Synthesis of 4-(N,N-diphenylenecarbamoylmethylthio)phenol (compound of No. 21 in Table 5)

It was synthesized using N-chloroacetylcarbazole (melting point: 104 to 105°C) in a similar method as in Synthetic example 1. The compound showed the melting point as described in Table 5.

[0079]

(Thermosensitive recording material example 1)

The mixtures of the following prescriptions were respectively pulverized by a magnetic ball mill for 2 days to prepare the solution A, the solution B and the solution C which were dispersed by pulverization.

Solution A

3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran	20 parts
10% Aqueous solution of poly(vinyl alcohol)	20 parts
Water	60 parts

Solution B

4-[2-(N-phenylcarbamoyl)-1-propylthio]phenol (compound of No. 9 in Table 2)	20 parts
10% Aqueous solution of poly(vinyl alcohol)	20 parts
Water	60 parts

Solution C

Zinc stearate	5 parts
Calcium carbonate	20 parts
10% Aqueous solution of poly(vinyl alcohol)	20 parts
Water	120 parts

Then, the solution A, the solution B and the solution C were mixed at a proportion of 1:3:3 to prepare a coating solution for forming the thermosensitive coloring layer, and it was coated on the surface of a

high quality paper (basis weight: 60 g/m²) so that a dry solid content is 7.5 g/m², and dried to obtain the thermosensitive recording material example 1 (thermal recording paper).

[0080]

(Thermosensitive recording material example 2)

The thermosensitive recording material example 2 of the present invention was obtained in the same manner as in the thermosensitive recording material example 1, except that 4-[3-(N-phenylcarbamoyl)-1-propylthio]phenol (compound of No. 8 in Table 2) was used instead of 4-[2-(N-phenylcarbamoyl)-1-propylthio]phenol used in the thermosensitive recording material example 1.

[0081]

(Thermosensitive recording material example 3)

The thermosensitive recording material example 3 of the present invention was obtained in the same manner as in the thermosensitive recording material example 1, except that 4-[N-(3-methylphenyl)carbamoylmethylthio]phenol (compound of No. 3 in Table 1) was used instead of 4-[2-(N-phenylcarbamoyl)-1-propylthio]phenol used in the thermosensitive recording material example 1.

[0082]

(Thermosensitive recording material example 4)

The thermosensitive recording material example 4 of the present invention was obtained using the compound of No. 10 in Table 1 as a color developer in the same manner as in the thermosensitive recording material examples 2 and 3.

[0083]

(Thermosensitive recording material example 5)

The thermosensitive recording material example 5 of the present invention was obtained using the compound of No. 7 in Table 1 as a color developer in the same manner as in the thermosensitive recording material examples 2 and 3.

[0084]

(Thermosensitive recording material example 6)

The mixtures of the following prescriptions were respectively pulverized by a magnetic ball mill for 2 days to prepare the solution A, the solution B and the solution C which were dispersed by pulverization.

Solution A

3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran	20 parts
10% Aqueous solution of poly(vinyl alcohol)	20 parts

Water	60 parts
Solution B	
Compound of No. 17 in Table 4	20 parts
10% Aqueous solution of poly(vinyl alcohol)	20 parts
Water	60 parts
Solution C	
Calcium carbonate	20 parts
10% Aqueous solution of poly(vinyl alcohol)	20 parts
Water	120 parts

Then, the solution A, the solution B and the solution C were mixed at a proportion of 1:3:3 to prepare a coating solution for forming the thermosensitive coloring layer, and it was coated on the surface of a high quality paper (basis weight: 60 g/m²) so that a dry solid content is 7.5 g/m², and dried to obtain the thermosensitive recording material example 6 (thermal recording paper).

[0085]

(Thermosensitive recording material example 7)

The thermosensitive recording material example 7 of the present invention was obtained in the same manner as in the thermosensitive recording material example 6, except that the compound of No. 18 in Table 4 was used instead of the compound of No. 17 in Table 4 used in the thermosensitive recording material example 6.

[0086]

(Thermosensitive recording material example 8)

The thermosensitive recording material example 8 of the present invention was obtained in the same manner as in the thermosensitive recording material example 6, except that the compound of No. 19 in Table 4 was used instead of the compound of No. 17 in Table 4 used in the thermosensitive recording material example 6.

[0087]

(Thermosensitive recording material example 9)

The thermosensitive recording material example 9 of the present invention was obtained in the same manner as in the thermosensitive recording material example 6, except that the compound of No. 22 in Table 5 was used instead of the compound of No. 17 in Table 4 used in the thermosensitive recording material example 6.

[0088]

(Comparative example 1)

A thermal recording paper for comparison was obtained in the same manner as in the thermosensitive recording material example 1, except that benzyl 4-

hydroxybenzoate was used instead of 4-[2-(N-phenylcarbamoyl)-1-propylthio]phenol used in the thermosensitive recording material example 1.

[0089]

(Comparative example 2)

A thermal recording paper for comparison was obtained in the same manner as in the thermosensitive recording material example 6, except that benzyl 4-hydroxybenzoate was used instead of the compound of No. 17 in Table 4 used in the thermosensitive recording material example 6.

[0090]

(Test example 1)

The quality and performance test of the thermal recording papers of the thermosensitive recording materials 1 to 5 of the present invention which were thus obtained and the thermal recording paper for comparison was carried out. The results are shown in Table 7.

Further, the measurement methods of the test items indicated are as follow.

(1) Texture coloring: The coloring density of the thermosensitive recording material was measured by a Macbeth densitometer.

(2) Coloring test: The coloring density obtained by pressuring the thermosensitive recording material

(thermal recording paper) at 120°C and 130°C for 2 seconds and one atm using a thermal gradient tester (manufactured by TOYO SEIKI SEISAKUSYO Co., Ltd.) was measured by a Macbeth densitometer.

(3) Test of stability in lapse of time: After leaving alone at room temperature for one week the thermosensitive recording material which was colored in the coloring test at 130°C, the presence or absence of white powder precipitating phenomenon was visually judged.

(4) Water resistance test: The thermosensitive recording material which was colored at 130°C was immersed in city water for 24 hours, the coloring density before and after the test was measured by a Macbeth densitometer, and a proportion of the density after test to the density before test was shown by per cent.

[0091]

This Page Blank (uspto)